

## Prepn of lanthanum nickelate-conducting metal oxide film material

Publication number: CN1362749

Also published as:

Publication date: 2002-08-07

 CN1152439C (C)

Inventor: MENG XIANGJIAN (CN); SUN JINGLAN (CN); WANG  
GENSHUI (CN)

Applicant: SHANGHAI INST OF TECHNOLOGICAL (CN)

Classification:

- International: C04B41/87; H01L41/187; H01L41/24; C04B41/87;  
H01L41/18; H01L41/24; (IPC1-7) H01L41/24;  
C04B41/87; H01L41/187

- European:

Application number: CN20011039083 20011207

Priority number(s): CN20011039083 20011207

[Report a data error here](#)

### Abstract of CN1362749

The preparation method for lanthanum nickelate conductive metal oxide film material includes: preparing precursor solution, mixing solvent acetic acid, deionized water and additive methanamide and solute nickel acetate and lanthanum nitrate at a certain temperature in the concentration of 0.3 M to obtain precursor solution, and preparing film material, making the prepared precursor solution form gel film on the substrate by adopting rotating coating mode, then making heat treatment by sections in quick annealing furnace to form film material. Said film material possesses high selective orientation and good metal characteristics, and its room temp. electric resistivity is about  $7.6 \times 10^{-4}$  ohm cm. Said film material can be used to prepare high-quality ferroelectric film material on it or can be used as bottom electrode of ferroelectric film device.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01L 41/24

H01L 41/187 C04B 41/87



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01139083.2

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1152439C

[22] 申请日 2001.12.7 [21] 申请号 01139083.2

[71] 专利权人 中国科学院上海技术物理研究所

地址 200083 上海市玉田路 500 号

[72] 发明人 孟祥建 孙璟兰 王根水 郭少令

褚君浩

审查员 杨子芳

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

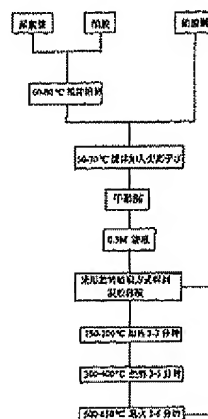
代理人 郭 英

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

[54] 发明名称 镍酸镉导电金属氧化物薄膜材料的制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种镍酸镉导电金属氧化物薄膜材料的制备方法，该方法包括：前驱体溶液的配制，即将溶剂醋酸、去离子水和添加剂甲酰胺与溶质醋酸镍、硝酸镉以 0.3M 的浓度在一定的温度下混合得到前驱体溶液和薄膜材料的制备，即将配制好的前驱体溶液采用旋转镀膜方式在基片上得到凝胶膜，然后在快速退火炉中分段进行热处理，形成薄膜材料。用该方法得到的薄膜具有高度的择优取向和良好的金属特性，在室温下的电阻率约为  $7.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。用该薄膜可在其上制备出高质量铁电薄膜材料或可作为铁电薄膜器件的底电极。



ISSN 1008-4274

1. 一种镍酸镧导电金属氧化物薄膜材料的制备方法, 其特征在于该制备方法的具体步骤如下:

(1) 前驱体溶液的配制:

溶剂为醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 去离子水, 添加剂为甲酰胺( $\text{HCONH}_2$ ), 其体积比为 25-30: 5-6: 0.5-2; 溶质为硝酸镧( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), 醋酸镍( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 它们的摩尔比为 1: 1, 以 0.3M/L 浓度溶于溶液中,

配制的程序是:

A. 按上述的配制比先称取一定量的醋酸镍于一烧瓶中, 加入一定量醋酸, 然后在 60-80 °C 温度下加热使之溶解;

B. 再加入等摩尔量的硝酸镧, 在 50-70 °C 温度下, 一边不断搅拌, 一边慢慢加入去离子水, 直至不溶物消失, 得到绿色透明的溶液;

C. 为了防止制成后的镍酸镧薄膜龟裂, 还要向溶液中加入适量的甲酰胺;

D. 最后将得到的前驱体溶液通过 0.2  $\mu\text{m}$  微孔的过滤器过滤, 并通过加入或蒸发溶剂调节其浓度为 0.3M/L;

(2) 薄膜材料的制备:

A. 成膜采用旋转-镀膜方式, 将配制好的前驱体溶液滴到高速旋转的基片上, 基片转速在 3000-6000 转/分之间, 并保持 20 到 30 秒, 溶剂迅速挥发得到凝胶膜;

B. 然后将凝胶膜置于退火炉中分段进行热处理, 即在 150-200 °C 下加热 2 到 3 分钟, 再在 300-400 °C 下热解 3 到 5 分钟, 最后在 500-650 °C 下高温退火 3 到 5 分钟;

C. 根据所需的镍酸镧薄膜材料厚度, 决定重复上述过程次数。

2. 根据权利要求 1 一种镍酸镧导电金属氧化物薄膜材料的制备方法, 其特征在于所说的基片为 Si 材料(100)取向。

## 镍酸镧导电金属氧化物薄膜材料的制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种导电金属氧化物薄膜材料，特别是一种镍酸镧导电金属氧化物薄膜材料的制备方法。

### 背景技术

人们发现，用钙钛矿结构的金属氧化物，如  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ， $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ，以及  $\text{SrRuO}_3$  等，来代替金属作为锆钛酸铅（PZT）铁电薄膜器件的底电极，可以大大增强 PZT 铁电薄膜器件的抗疲劳特性。最近又一种钙钛矿结构的金属氧化物镍酸镧（ $\text{LaNiO}_3$ ）引起了人们的极大关注，成为铁电薄膜底电极的首选材料之一。这主要是因为  $\text{LaNiO}_3$  的晶胞参数（ $a=0.384\text{ nm}$ ）与铁电薄膜非常接近，使之不仅可作为电极材料，而且还可以作为籽晶层来优化铁电薄膜的结构和性能。人们已利用物理方法在 Si 衬底上制备出了择优取向的镍酸镧薄膜。我们知道，化学溶液沉积方法（CSD）制备薄膜材料具有很多优点，如工艺简单，成本低，可制备大面积均匀薄膜等。但到目前为止，虽然采用化学溶液沉积法在 Si 衬底上制备镍酸镧薄膜已有文献报道，参阅 Appl. Phys. Lett. 68 (10), (1996) P1347-1349，但生长出的镍酸镧薄膜无择优取向，因此在其上面不可能生长出高质量的铁电薄膜材料，并且所用的原料较为昂贵，不利于商业发展。

### 发明内容

基于已有技术存在的上述问题，本发明的目的是提供一种工艺简便，成本低廉的镍酸镧薄膜材料的制备方法，用该方法制备的薄膜材料具有高度择优取向且导电性能良好。

镍酸镧薄膜材料的制备采用化学溶液沉积（CSD）法，其过程为：

#### 1 前驱体溶液的配制：

溶剂为醋酸（ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ）、去离子水，添加剂为甲酰胺（ $\text{HCONH}_2$ ），其体积比为 25-30: 5-6: 0.5-2。溶质为硝酸镧（ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ），醋酸镍（ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）。配制的程序是：

A. 称取一定量的醋酸镍（0.01-0.02 摩尔）于一烧瓶中，加入一定量醋酸，然后在 60-80 °C 温度下加热使之溶解；

B. 再加入等摩尔量的硝酸镧, 在 50-70 °C 温度下, 一边不断搅拌, 一边慢慢加入去离子水, 水和醋酸的体积比为 5-6: 25-30, 直至不溶物消失, 得到绿色透明的溶液;

C. 为了防止制成后的镍酸镧薄膜龟裂, 还要向溶液中加入适量的甲酰胺 ( $\text{HCONH}_2$ ), 水和甲酰胺的体积比为 5-6: 0.5-2;

D. 最后将配制好的前驱体溶液通过 0.2  $\mu\text{m}$  微孔的过滤器过滤, 并通过加入或蒸发溶剂调节其浓度为 0.3M/L。

## 2 薄膜材料的制备:

A. 成膜采用旋转-镀膜方式, 将配制好的前驱体溶液滴到高速旋转的基片上, 基片转速在 3000-6000 转/分之间, 并保持 20 到 30 秒, 溶剂迅速挥发得到凝胶膜;

B. 然后将凝胶膜置于退火炉中分段进行热处理, 即在 150-200 °C 加热 2 到 3 分钟, 再在 300-400 °C 热解 3 到 5 分钟, 最后在 500-650 °C 高温退火 3 到 5 分钟;

C. 重复上述过程多次, 可得到所需厚度的镍酸镧薄膜材料。

使用本发明方法制备的镍酸镧薄膜材料, 具有如下的效果:

1. 以硝酸镧 ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 和醋酸镍 ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 为原料, 大大降低了原材料的成本, 而且整个工艺过程可在大气环境中操作, 给操作带来了方便, 使其有利于商业应用。

2. 配制的前驱体溶液性能稳定, 可以长期保存。

3. 本发明制备的镍酸镧薄膜材料呈显高度的 (100) 取向, 并显示出金属导电特性, 用它作为籽晶层, 可在其上制备出高质量的铁电薄膜材料或可作为铁电薄膜器件的底电极。

## 附图说明

图 1 为本发明的工艺流程图。

图 2 为本发明的镍酸镧薄膜材料的电阻率随温度的变化曲线。

## 具体实施方式

### 1. $\text{LaNiO}_3$ 前驱体溶液的制备

称取 0.01 摩尔的醋酸镍于 100 ml 烧瓶中, 再加入 50 ml 醋酸, 然后在 70 °C 下加热使之溶解。再加入等摩尔量的硝酸镧, 这时发现溶解很少, 然后在 60 °C 下和不断搅拌下慢慢加入 8 ml 去离子水, 直至不溶物消失, 得到绿色透明的溶液。为了防止得到的镍酸镧薄膜材料龟裂, 还要向溶液中加入 1.6 ml

甲酰胺( $\text{HCONH}_2$ ) 添加剂。最后将得到的前驱体溶液通过  $0.2\mu\text{m}$  的微孔过滤器过滤, 并通过蒸发部分溶剂调节其浓度为  $0.3\text{M/L}$ 。

## 2 薄膜材料的制备

采用旋转-镀膜方式制备镍酸镧薄膜材料, 用胶头滴管取镍酸镧前驱体溶液约  $0.5\text{ml}$ , 滴在旋转的基片上, 转速为  $4000\text{ 转/分钟}$ , 时间  $20\text{s}$ , 得到凝胶膜。将凝胶膜置于一快速退火炉中, 在  $200^\circ\text{C}$  下加热  $3\text{ 分钟}$ ; 然后在  $380^\circ\text{C}$  热解  $4\text{ 分钟}$ ; 再在  $600^\circ\text{C}$  高温退火  $4\text{ 分钟}$ , 重复上述过程  $4\text{ 次}$ , 可得到厚度约为  $160\text{ nm}$  的镍酸镧薄膜材料。所说的基片为  $\text{Si}(100)$  取向。用四探针法测量其电阻率随温度变化曲线, 见图 2, 室温下的电阻率约为  $7.6 \times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ , 可作为铁电薄膜材料的底电极材料。

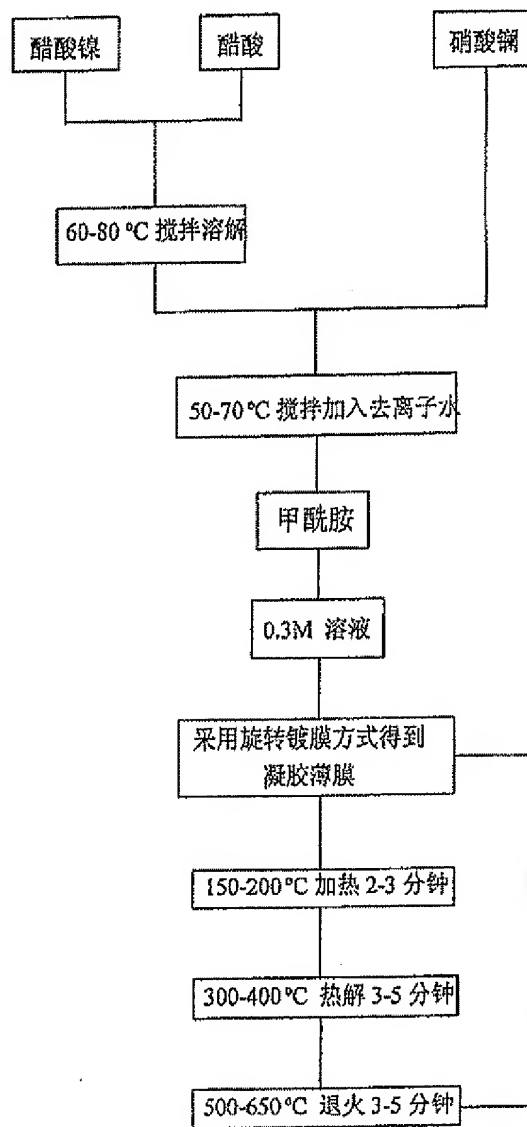


图 1

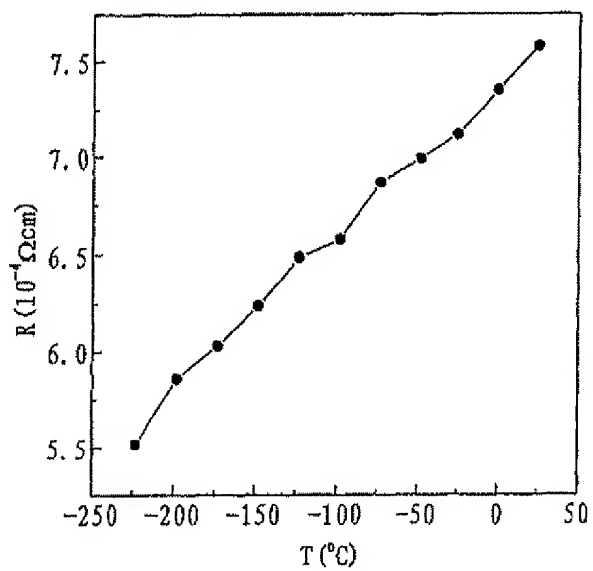


图2